

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑪ DE 3840772 A1

②1 Aktenzeichen: P 38 40 772.8  
②2 Anmeldetag: 3. 12. 88  
④3 Offenlegungstag: 7. 6. 90

⑤1 Int. Cl. 5:  
C07F 17/00

C 07 C 11/02  
C 07 C 11/06  
C 07 C 13/02  
C 07 C 11/12  
C 07 C 2/34  
C 07 C 2/38  
C 07 C 2/42  
B 01 J 31/22  
C 08 F 4/64  
B 01 J 23/42  
// B01J 27/10,  
C08F 4/58,4/642,  
4/646

DE 3840772 A1

⑦1 Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Antberg, Martin, Dr., 6238 Hofheim, DE; Böhm,  
Ludwig, Dr., 6234 Hattersheim, DE; Rohmann,  
Jürgen, Dr., 6237 Liederbach, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung einer heterogenen Metallocenkatalysatorkomponente

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer heterogenen Metallocenkatalysatorkomponente aus einem geeignet substituierten Metallocen der 4. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und einem Poly(methylhydrogensiloxan) unter Mitwirkung eines Katalysators. Die Metallocenkomponente und ein geeignetes Aluminoxan lassen sich als Katalysator zur Polymerisation von 1-Olefinen, cyclischen Olefinen, Diolefinen und cyclischen Diolefinen verwenden.

DE 3840772 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von heterogenen Metallocenkatalysatorkomponenten unter Verwendung von Poly(methylhydrogensiloxan).

5 Metallocene von Übergangsmetallen sind als Katalysatorkomponenten bekannt (vgl. US 45 22 982, US 45 42 199, EP 1 28 045). Zusammen mit Aluminoxanen bilden sie homogene Übergangsmetall-Katalysatoren, welche in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich sind. Diese Katalysatoren sind sehr aktiv. Lösliche Katalysatoren sind nachteilig, wenn sie in bestehenden technischen Anlagen eingesetzt werden sollen, da diese in der Regel für die Verwendung von heterogenen Katalysatorsystemen eingerichtet sind. Es war daher  
10 wünschenswert, Metallocen-Katalysatoren zu finden, welche als unlösliche Feststoffe in Form einer Suspension verwendet werden können.

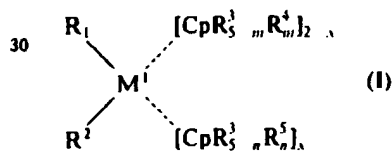
Bekannt sind Metallocen-Katalysatoren, bei welchen eine Zirkonocen- oder Titanocenkomponente und ein Aluminoxan gemeinsam aus einer Lösung auf einen silikatischen Träger aufgebracht werden (vgl. EP 2 06 794). Dieses Katalysatorsystem ist indessen wenig aktiv. Außerdem sind die Katalysatorkomponenten nicht ausreichend fest auf dem Träger verankert und können somit während der Polymerisation extrahiert werden.  
15

Außerdem ist bekannt, daß Silyletherreste enthaltende Metallocenverbindungen unter Bildung von Siloxanbrücken auf silikatische Träger aufgebracht werden können (vgl. DE 37 18 888). Dafür ist es notwendig, dem Trägermaterial durch mehrstündiges Trocknen bei einer Temperatur von maximal 800°C adsorptiv gebundenes Wasser zu entziehen. Somit wird ein bestimmter Hydroxylgruppengehalt eingestellt, welcher analytisch mit  
20 n-Butylmagnesiumchlorid bestimmt wird. Der so konditionierte Träger muß unter Luft- und Wasserausschluß unter Inertgas gelagert werden.

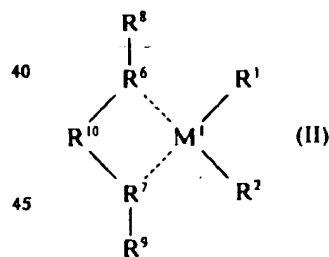
Es wurde nun gefunden, daß die obengenannten Nachteile vermieden werden können, wenn man eine geeignet substituierte Metallocenverbindung unter Hydrosilylierungskatalyse mit einem Poly(methylhydrogensiloxan) umsetzt.

25 Die Erfindung betrifft somit das in den Ansprüchen beschriebene Verfahren.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen heterogenen Metallocenkatalysatorkomponente werden Verbindungen der Formel I



35 oder der Formel II



verwendet,

50 worin

M<sup>1</sup> Titan, Zirkonium oder Hafnium, vorzugsweise Zirkonium ist und

Cp einen Cyclopentadienylrest bedeutet,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>7</sub>–C<sub>20</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine  
55 C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, vorzugsweise eine Alkylgruppe oder ein Halogenatom, insbesondere ein Chloratom, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können auch miteinander verknüpft sein und mit M<sup>1</sup> einen Metallocyclus bilden,

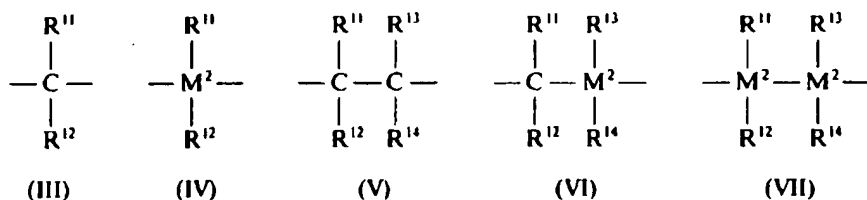
R<sup>3</sup> bedeutet ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>7</sub>–C<sub>20</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe oder einen Organometallrest wie C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Trialkylsilyl, C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-dialkylsilyl, C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-diarylsilyl oder C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-Triarylsilyl, R<sup>3</sup> ist vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, insbesondere ein Wasserstoffatom,  
60

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten eine C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>-Alkenylarylgruppe, eine C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>-Alkenoxygruppe, eine C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>-Alkenyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-dialkylsilylgruppe, eine C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>-Alkenyl-C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-dialkylsilylgruppe oder eine C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>-Alkenyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-alkyl-C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-arylsilylgruppe, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> sind vorzugsweise eine C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe oder eine C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>-Alkenyl-C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-dialkylsilylgruppe,

65 R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten einen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylrest, wobei die genannten Fünfringe mit M<sup>1</sup> eine Sandwichstruktur bilden können, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> sind vorzugsweise Indenylreste,

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> sind gleich oder verschieden, bedeuten Substituenten der genannten Fünfringe R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> in 3-Stellung

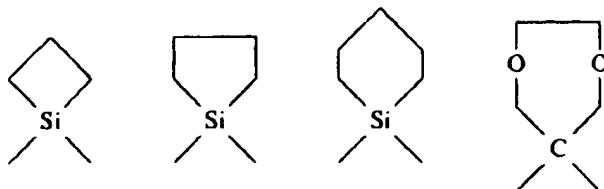
und sind eine C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe oder ein Organometallrest wie beispielsweise eine C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>-Alkenyl-C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-dialkylsilylgruppe, eine C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkenyl-C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>-dialkylsilylgruppe, eine C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>-Alkenyl-C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-diarylsilylgruppe oder eine C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>-dialkenylsilylgruppe, bevorzugt sind eine Alkenyl- oder Alkenyldialkylsilylgruppe, insbesondere eine Butenyl- oder Alkyldimethylsilylgruppe, R<sup>10</sup> hat die in den Formeln III–VII dargestellte Bedeutung



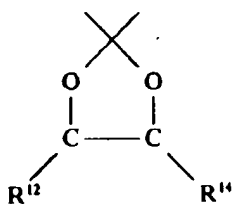
wobei

M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn, vorzugsweise Silizium ist und R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe oder eine C<sub>7</sub>–C<sub>20</sub>-Arylalkylgruppe bedeuten, vorzugsweise eine Dialkylsilyl- und eine 1,2-Alkandiyylgruppe, insbesondere eine Dimethylsilylgruppe oder 1,2-Ethandiyylgruppe bedeuten,

R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> oder R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> können unter Bildung spirocyclischer Systeme wie



miteinander verknüpft sein, ebenso wie R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> oder R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> folgendes Ringsystem

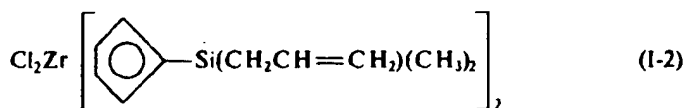
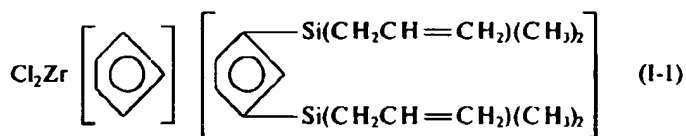


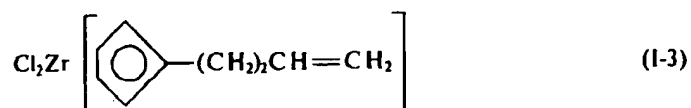
ausbilden können,

x ist null oder 1, vorzugsweise null,

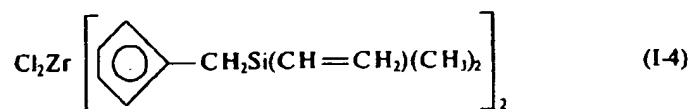
m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten eine Zahl von null bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1.

Beispiele für geeignete Metallocenverbindungen der Formel I sind

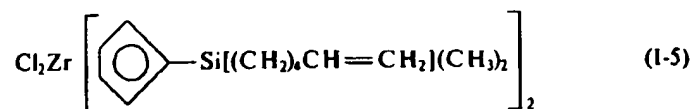




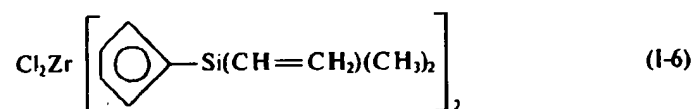
5



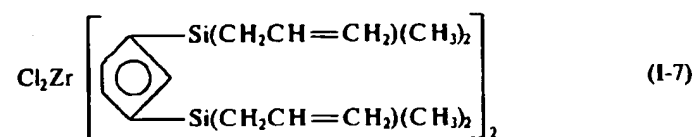
10



15



20



25

Beispiele für geeignete Metallocenverbindungen der Formel II sind

30

35

40

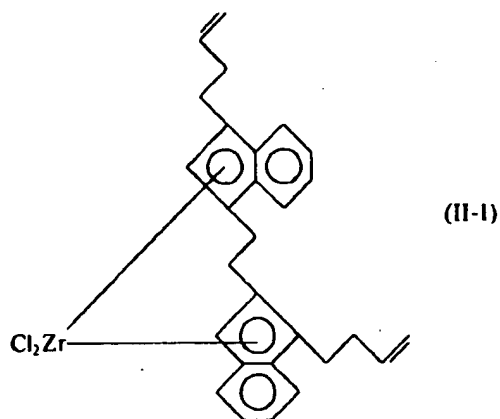
45

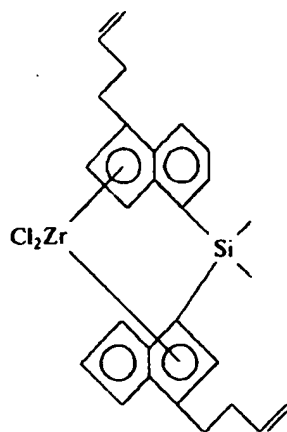
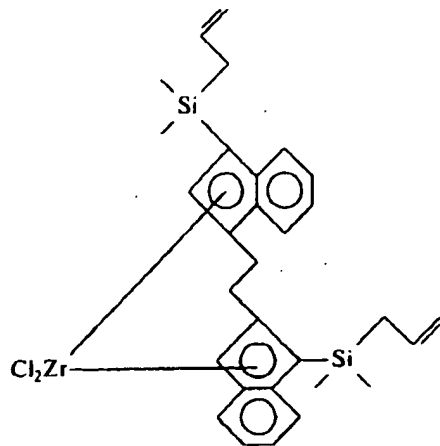
50

55

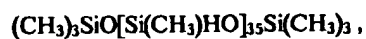
60

65

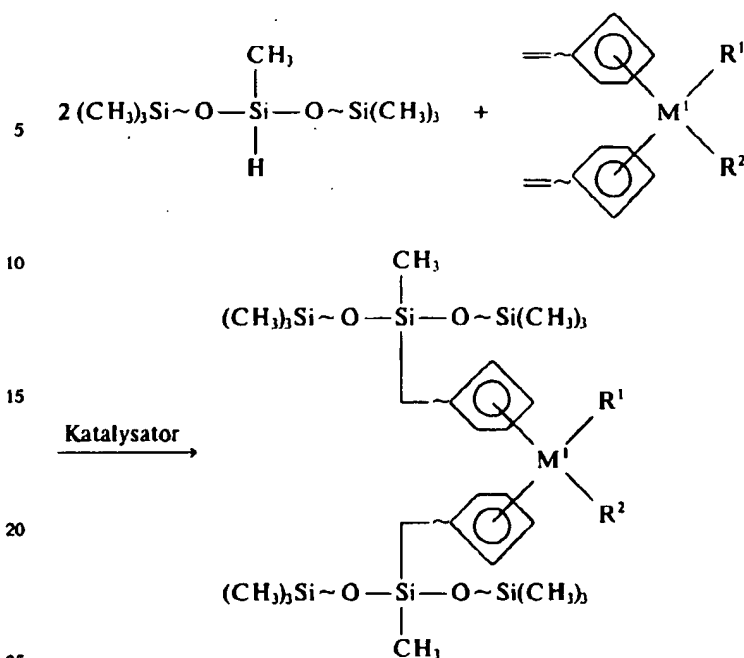




Die Metallocene enthalten mindestens zwei olefinische Funktionen, welche in einer Hydrosilylierungsreaktion, katalysiert mit einer Verbindung der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, beispielsweise Osmium, Iridium und Platin, vorzugsweise mit Platin, insbesondere mit Hexachloroplatinsäurehexahydrat, mit einem Poly(methylhydrogensiloxan), beispielsweise



zu einem heterogenen Polymerisationskontakt nach folgendem Schema weiterreagieren:



Zur Heterogenisierung wird das Metallocen in einem Lösemittel, beispielsweise einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff, beispielsweise Pentan oder Cyclohexan oder in einem aromatischen Kohlenwasserstoff, beispielsweise Toluol oder Xylol, oder in einem Ether, beispielsweise Diethylether, gelöst, das Poly(methylhydrogensiloxan) und der Hydrosilylierungskatalysator hinzugegeben und das Gemisch 5 bis 120 min, vorzugsweise 10 bis 30 min auf 20 bis 90°C, vorzugsweise 30 bis 80°C erwärmt. Daraufhin bildet sich ein grauer Niederschlag, der abfiltriert, gewaschen und getrocknet wird.

Der Reaktionsverlauf läßt sich IR-spektroskopisch aufgrund der C=C- und Si-H-Schwingungsbande verfolgen. Der erfindungsgemäß erhaltene Heterogenkontakt kann zur Polymerisation von 1-Olefinen der Formel



worin R<sup>15</sup> Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, beispielsweise Ethylen, Propylen oder 4-Methylpenten (1) bedeutet, verwendet werden.

Außerdem kann der Kontakt auch zur Polymerisation von cyclischen Olefinen, wie beispielsweise Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Diolefinen und cyclischen Diolefinen eingesetzt werden.

Dabei wird zur Polymerisation neben dem Metallocen ein Aluminoxan als Cokatalysator, dessen Synthese bekannt ist, verwendet.

Anhand der folgenden Beispiele soll die Erfindung erläutert werden.

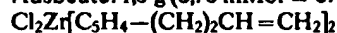
#### Beispiel 1

Zu 1,3 g (32,41 mmol) Kaliumhydrid in 20 cm<sup>3</sup> THF wurden bei Zimmertemperatur 2,89 g (24,04 mmol) C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> in 50 cm<sup>3</sup> THF gelöst, innerhalb von 3 h zugetropft und der Ansatz anschließend über Nacht gerührt. Unumgesetztes Kaliumhydrid wurde abfiltriert, mit kleinen Portionen Ether gewaschen, im Vakuum getrocknet und ausgewogen. Es waren 0,78 g (19,45 mmol).

12,95 mmol K<sup>+</sup>[C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>]<sup>-</sup> waren entstanden.

Die abfiltrierte Cyclopentadienid-Lösung wurde innerhalb von 1,5 h zu einer Suspension von 2,46 g (6,52 mmol) Cl<sub>2</sub>Zr(THF)<sub>2</sub> in 20 cm<sup>3</sup> THF bei -10°C zugetropft. Nach 4 h Rühren bei Zimmertemperatur wurde der Ansatz filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit einem Kohlenwasserstoff extrahiert. Nach Einengen der vereinigten Extrakte wurde der bei -40°C gebildete Niederschlag abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,5 g (3,75 mmol ≈ 57%)



Die Verbindung zeigte ein der Erwartung entsprechendes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und eine korrekte Elementaranalyse.

#### Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurden in Abänderung 0,87 g (21,69 mmol) Kaliumhydrid und 3,56 g (21,67 mmol) C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> eingesetzt. Der Umsatz von Kaliumhydrid war vollständig

und die Menge  $\text{Cl}_4\text{Zr}(\text{THF})_2$  betrug 4,08 g (10,82 mMol).

Ausbeute: 2,44 g (4,99 mMol  $\triangleq$  46%)  
 $\text{Cl}_2\text{Zr}[\text{C}_3\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2$

Die Elementaranalyse und das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum entsprachen den Erwartungen.

#### Beispiel 3

Es wurden 10,16 g (22,35 mMol) 1,2-[1,1'-Bis(3-allyldimethylsilylindenyl)ethan in 100 cm<sup>3</sup> THF gelöst und 27,95 cm<sup>3</sup> einer 1,6-n-Butyllithium-Hexan-Lösung (44,72 mMol) bei Zimmertemperatur innerhalb von 2 h zuge- 10  
 tropft. Nach 4 h Rühren bei ca. 60°C wurde der Ansatz eingedampft, der Rückstand in einem Kohlenwasserstoff  
 suspendiert, filtriert, gewaschen, getrocknet und ausgewogen. Es waren 9,39 g (20,12 mMol  $\triangleq$  94%) Dilithiums-  
 alz entstanden.

Das Dilithiumsalz wurde in 100 cm<sup>3</sup> Toluol suspendiert und bei Zimmertemperatur innerhalb 2 h 8,2 g (21,74 15  
 mMol)  $\text{Cl}_4\text{Zr}(\text{THF})_2$  in 100 cm<sup>3</sup> THF zugegeben. Nach Rühren über Nacht wurde der Ansatz eingedampft, der  
 Rückstand mit einem Kohlenwasserstoff extrahiert, filtriert und die vereinigten Filtrate eingedampft.

Ausbeute: 5 g (8,13 mMol  $\triangleq$  40%)  
 Ethylen-bis[1-(3-allyldimethylsilylindenyl)zirkoniumdichlorid

Die Verbindung zeigte eine korrekte Elementaranalyse.

#### Beispiel 4

0,98 g (2 mMol) der Verbindung mit der Formel I-2 wurden in 12 cm<sup>3</sup> Toluol gelöst, 0,52 g (0,23 mMol) 25  
 Poly(methylhydrogensiloxan) und 0,02 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  hinzugefügt. Nach wenigen Minuten Erwärmung der  
 Mischung bildete sich eine dunkelgraue, feste Phase. Die überstehende Lösung zeigte im IR-Spektrum keine  
 Si-H-Schwingungsbande mehr. Daher wurde der Niederschlag abgetrennt, gründlich mit Toluol gewaschen,  
 um eventuell unumgesetzten, adsorptiv gebundenen Komplex zu entfernen. Anschließend wurde das Produkt im 30  
 Vakuum getrocknet. Der elementaranalytisch untersuchte Rückstand enthielt 10,2% Zr.

#### Beispiel 5

Es wurde analog Beispiel 4 gearbeitet, jedoch wurden in Abänderung 0,83 g (1,70 mMol) der Verbindung mit 35  
 der Formel I-2, 0,45 g (0,20 mMol) Poly(methylhydrogensiloxan) und 0,21 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt. Der  
 elementaranalytisch untersuchte Rückstand enthielt 8,4% Zr.

#### Beispiel 6

Es wurde analog Beispiel 4 gearbeitet, jedoch wurden in Abänderung 1,2 g (3 mMol) der Verbindung mit der 40  
 Formel I-3, 0,74 g (0,33 mMol) Poly(methylhydrogensiloxan) und 0,15 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt. Der elemen-  
 taranalytisch untersuchte Rückstand enthielt 9,3% Zr.

#### Beispiel 7

In einem 1,5-dm<sup>3</sup>-Stahlautoklav wurden 900 cm<sup>3</sup> einer Dieselölfraction ( $K_p = 100-120^\circ\text{C}$ ) vorgelegt und auf 45  
 70°C aufgeheizt. Der Reaktor wurde mit einer toluolischen Lösung von 0,25 g Methylaluminoxan und 0,01 mMol  
 des heterogenen Kontaktes aus Beispiel 4 beschickt. Dann wurde Ethylen bis zu einem Enddruck von 7 bar  
 aufgepreßt und 2 h polymerisiert. Die Katalysatorreste in der Suspension wurden mit wäßriger HCl zersetzt. 50  
 Das Polymere wurde isoliert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Man erhielt 5,1 g Polyethylen. Dies  
 entspricht einer Aktivität von 255 g Polymer/mMol Zr · h (weitere Daten in der Tabelle).

#### Beispiel 8

In einem 1,5-dm<sup>3</sup>-Stahlautoklav wurden 600 cm<sup>3</sup> einer Dieselölfraction ( $K_p = 100-120^\circ\text{C}$ ) und 300 cm<sup>3</sup> Cyclo- 55  
 penten vorgelegt und auf 60°C aufgeheizt. Der Reaktor wurde mit einer toluolischen Lösung von 0,25 g  
 Methylaluminoxan und 0,01 mMol des heterogenen Kontaktes aus Beispiel 4 beschickt. Nach Aufpressen von  
 Ethylen bis 7 bar wurde der Ansatz 2 h polymerisiert. Die Polymer-Lösung wurde in die doppelte Menge einer  
 Methanol/Aceton-Mischung gegeben. Das ausgefallene Ethylen-Cyclopenten-Copolymer wurde isoliert und 60  
 getrocknet. Die Ausbeute betrug 4,2 g, entsprechend einer Aktivität von 210 g Polymer/mMol Zr · h (weitere  
 Daten in der Tabelle).

#### Beispiel 9

In einem 1,5-dm<sup>3</sup>-Stahlautoklav wurden 900 cm<sup>3</sup> Cyclopenten vorgelegt und mit 0,25 g Methylaluminoxan und 65  
 0,01 mMol des heterogenen Kontaktes aus Beispiel 4 beschickt. Nach 2stündiger Polymerisation des Ansatzes  
 bei 60°C wurde die Polymer-Lösung wie in Beispiel 8 aufgearbeitet. Die Ausbeute an Polymer betrug 1,6 g,

entsprechend einer Aktivität von 80 g Polymer/mMol Zr · h (weitere Daten in der Tabelle).  
Beispiele 10 und 11 wurden entsprechend den Angaben in der Tabelle durchgeführt.

Tabelle

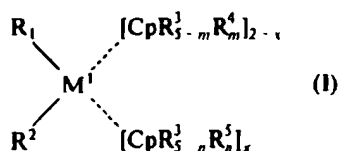
Polymerisationsdaten der Beispiele 7—11

Bsp.	Monomere	Katalysator/ Cokatalysator	Polymerisation nach Beispiel	Temp. °C	Aus- beute g	VZ cm <sup>3</sup> /g	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Einbau- rate Gew.-%
7	Ethylen	0,01 mMol aus Bsp. 4/ 0,25 g MAO	7	70	5,1	831	—	—
8	Ethylen/ Cyclopenten	0,01 mMol aus Bsp. 4/ 0,25 g MAO	8	60	4,2	150	3,3	15
9	Cyclopenten	0,01 mMol aus Bsp. 6/ 0,25 g MAO	9	60	1,6	60	3,2	—
10	Cycloocten	0,01 mMol aus Bsp. 4/ 0,25 g MAO	9	60	1,2	20	3,5	—
11	Ethylen/ Cyclopenten	0,01 mMol aus Bsp. 6/ 0,25 g MAO	8	60	3,8	120	3,6	11

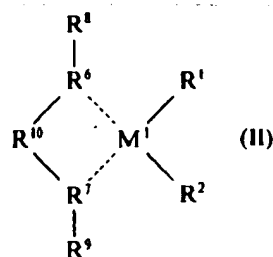
MAO = Methylaluminoxan

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer heterogenen Metallocenkatalysatorkomponente aus einem Metallocen der Formel I



oder der Formel II



worin

M<sup>1</sup> Titan, Zirkonium oder Hafnium, ist und

Cp einen Cyclopentadienylrest bedeutet,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>7</sub>—C<sub>20</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Arylgruppe oder eine C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe bedeuten, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch miteinander verknüpft sein können und mit M<sup>1</sup> einen Metallocyclus bilden können,

R<sup>3</sup> ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>7</sub>—C<sub>20</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe oder einen Organometallrest wie C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Trialkylsilyl, C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-dialkylsilyl, C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-diarylsilyl oder C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-Triarylsilyl bedeutet,

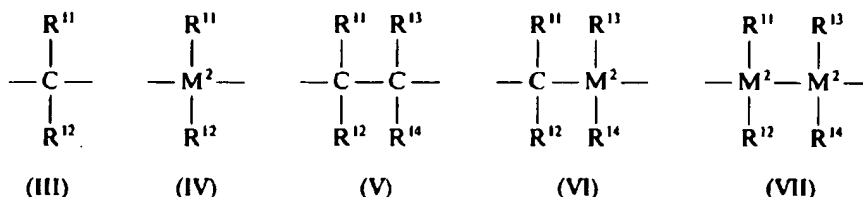
R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und eine C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>2</sub>—C<sub>12</sub>-Alkenylarylgruppe, eine C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>-Alkenoxygruppe, eine C<sub>2</sub>—C<sub>8</sub>-Alkenyl-C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-dialkylsilylgruppe, eine C<sub>2</sub>—C<sub>8</sub>-Alkenyl-C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-diarylsilylgruppe oder eine C<sub>2</sub>—C<sub>8</sub>-Alkenyl-C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-alkyl-C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>-arylsilylgruppe bedeuten,

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und einen Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylrest bedeuten, wobei die genannten Fünfringe mit M<sup>1</sup> eine Sandwichstruktur bilden können,

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind, Substituenten der genannten Fünfringe R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> in 3-Stellung sind und eine C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe oder Organometallreste bedeuten,



$R^{10}$  die in den Formeln III—VII dargestellte Bedeutung hat



wobei

$M^2$  Silizium, Germanium oder Zinn ist und

$R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  und  $R^{14}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Aryloxygruppe oder eine  $C_7-C_{20}$ -Arylalkylgruppe bedeuten,  $R^{11}$  und  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  und  $R^{14}$ ,  $R^{11}$  und  $R^{13}$  oder  $R^{13}$  oder  $R^{12}$  und  $R^{14}$  mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem ausbilden können,

$x$  null oder 1 ist,

$m$  und  $n$  gleich oder verschieden sind und eine Zahl von null bis 5 bedeuten,

und einem Poly(methylhydrogensiloxan), dadurch gekennzeichnet, das das Verfahren mit einem Katalysator bei einer Temperatur von 20–90°C und innerhalb von 5–120 min durchgeführt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine Verbindung der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator  $H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$  ist.

4. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten heterogenen Metallocenkatalysatorkomponente zusammen mit einem Aluminoxan zur Polymerisation von 1-Olefinen der Formel



worin

$R^{15}$  ein Wasserstoffatom, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe bedeutet, und zur Polymerisation von cyclischen Olefinen, Diolefinen und von cyclischen Diolefinen.

—Leerseite—